

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25035

(P2002-25035A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 1 1 B 5/702		G 1 1 B 5/702	4 J 0 3 8
C 0 9 D 127/06		C 0 9 D 127/06	5 D 0 0 6
129/04		129/04	
131/04		131/04	
157/00		157/00	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-211876 (P2000-211876)

(22) 出願日 平成12年7月12日 (2000.7.12)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 加藤 篤

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 後藤 和重

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁性層の分散性が高く、特殊な使用条件下においても使用可能である耐久性を備える。

【解決手段】 磁性層2は、結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が3 mmol/g以上であるポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有し、磁性層2のガラス転移温度は100℃以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体と、磁性粉末及び結合剤を含有する塗布して形成される磁性層とを備える磁気記録媒体において、

上記磁性層は、結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が3 mmol/g以上であるポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有し、上記磁性層のガラス転移温度は100℃以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 上記非磁性支持体と上記磁性層との間に、少なくとも1層以上の中間層を備えることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 上記ポリウレタン樹脂は、極性基として三級アミン、四級アンモニウム塩、スルホン酸アルカリ金属塩又はカルボン酸のうち少なくとも1種類以上を有することを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 上記ポリウレタン樹脂は極性基として三級アミンを有し、上記共重合体は極性基としてエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 上記ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は100℃以上、180℃以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 上記ビニル基を有する化合物は、塩化ビニル、ビニルアルコール、酢酸ビニルのうち少なくとも1種類以上であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 上記共重合体の重合度は100以上、400以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項8】 上記グリコールの分子量は62以上、250以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項9】 上記磁性層は、硬化剤としてイソシアネート化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項10】 上記磁性層の表面粗度Raは3 nm以上、7 nm以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性粉末及び結合剤を含有する磁性層と非磁性支持体とを備え、ビデオテープ、オーディオテープ、フレキシブルディスク、コンピュータ用データストレージテープ等として使用される磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハイビジョンVTRやデジタルVTR等の磁気記録再生装置は益々高性能化しており、そ

の情報処理能力は飛躍的に向上している。これに伴い、これら磁気記録再生装置により磁気情報が記録される磁気記録媒体では、高密度大容量の実現を目指して、高密度記録化が進行している。

【0003】塗布型の磁気記録媒体の高密度記録化を実現するためには、磁性粉末として金属微粒子を用いるとともに媒体表面をより平滑化し、スペーシングロスを最小限に抑え、記録減磁による出力ロスを低減することが重要である。これら目的を達成する手法としては、磁性粉末の保磁力や飽和磁化の増大、磁性粉末の保磁力分布の均一化、垂直異方性の付与、磁性層の薄膜化等が挙げられる。

【0004】このうち、磁性粉末の改良は出力を直接的に向上させる手法である。このような保磁力や飽和磁化に関する改良については、磁性粉末の元素組成等の検討が行われ、保磁力が160 kA/mを越える金属微粒子、さらには飽和磁化が140 Am³/kgを越える金属微粒子も開発されるようになっている。また、保磁力分布には磁性粉末の粒子サイズ分布が反映されるが、この粒子サイズを均一化することで保磁力分布も著しく改善されている。

【0005】垂直異方性の付与は、垂直磁気記録による高密度化のための手法である。これに関しては、塗布型の磁気記録媒体の場合、磁性粉末の磁気配向の制御によるところが大きい。例えば針状粒子を用いる場合には、塗膜に対して垂直配向処理あるいは斜方配向処理を施すことが試みられている。しかし、配向制御の難しさ、配向による塗膜表面の乱れ等の問題から、これらの配向処理は実用的となるまでには至っていない。

【0006】磁性層の薄膜化については、自己減磁損失を低減する方法として非常に有効であると考えられる。ここで、磁性層の膜厚を、例えば1 μm以下に単純に薄膜化すると、磁性層表面に非磁性支持体の表面形状が現れ易くなり、磁性層表面の平滑化が困難になる。このため、磁性層を薄膜化する場合には、非磁性支持体と磁性層の間に非磁性層を介在させる重層塗布型構成が採られる場合が多くなっている。このように非磁性層を介在させることで非磁性支持体表面と磁性層表面の間に厚さが稼がれ、非磁性支持体の表面形状が磁性層表面に現れ難くなる。したがって、厚さの薄い磁性層が平滑な表面形状で形成されることになる。

【0007】この重層塗布型の磁気記録媒体については、各種改良が提案されており、例えば、非磁性層の塗布厚みを0.5 μm～3.5 μmとする方法（特開昭63-187418号公報）や、非磁性層に適量のカーボンプラックを含有させる方法（特開平4-238111号公報）、非磁性層の非磁性酸化物の表面を無機物で被覆する方法（特開平5-182177号公報）、非磁性層に大きさの異なる2種類以上の非磁性粉末を用いる方法（特開平5-274651号公報）、磁性層の厚み

の標準偏差を特定の範囲内に規制する方法(特開平5-298653号公報)、磁性層を2層以上の磁性層で構成する方法(特開平6-162485号公報、特開平6-162489号公報)等が報告されている。

【0008】また、非磁性層及び磁性層の形成方法についても検討がなされており、非磁性塗料、磁性塗料がそれぞれ押し出される2つのスリットを有するダイヘッドを用い、このダイヘッドによって非磁性支持体上に非磁性塗料と磁性塗料を同時に塗布する同時重層塗布方式(ウェット・オン・ウェット塗布方式)が提案されている。この同時重層塗布方式では、塗布欠陥や塗り筋の少ない均一な厚さの塗膜が形成できる。したがって、電磁変換特性に優れノイズの少ない媒体が得られる。また、形成された非磁性層と磁性層とは密着性が高く、優れた耐久性が得られる。

【0009】この同時重層塗布方式においては、各塗料特性の調整が重要である。このような観点から、磁性塗料、非磁性塗料の塗料化に用いる溶媒として、結合剤に対する貧溶媒を用いる方法(特開昭63-31028号公報)や、磁性塗料、非磁性塗料の溶解度パラメーターを一致させる方法(特開平3-119518号公報)、磁性塗料、非磁性塗料のレイノルズ数を一致させる方法(特開平4-271016号公報)、磁性塗料、非磁性塗料で同一もしくは近似したチキソトロピー性をもたせる方法(特開平4-325917号公報)、塗料の流動曲線を特定式とフィッティングさせる方法(特開平5-128496号公報)、引き延ばし流動指数を規定する方法(特開平5-208165号公報)、塗料のクリープ変形量を規定する方法(特開平6-195690号公報)、塗料の損失弾性項の極大値と極小値の比を一定量にする方法(特開平5-266463号公報)等が提案されている。

【0010】また、重層塗布型の磁気記録媒体は、媒体表面が非常に平滑に形成されるため、記録再生装置上を走行させたときに、各種摺動部材に対する接触面積が大きくなり、これら摺動部材に対する摩擦係数が大きな値になる。このため、走行耐久性を得るのが困難である。しかも、近年、磁気テープにおいては、カセットに収容できるテープ長を長尺化し、カセット当たりの記録容量を増大させる目的で、媒体全厚が薄手化する方向にある。このため、耐久性を得るのがさらに難しくなっている。

【0011】そして、上述したような磁性層の薄膜化、塗膜の複層化とともに、磁気情報を記録する記録波長を短波長化し、磁性層に含有される磁性粉末を微粒子化することにより、磁性粉末が高密度充填されてなる磁性層を形成することで、高密度大容量の実現を目指している。

【0012】ところが、磁性粉末はその表面積と凝集力とが比例しているため、微粒子化されるほど表面積が増

大し、強い凝集力を備える。つまり、微粒子化された磁性粉末は、磁性層中において凝集しやすい。このため、磁性粉末が高度に分散し、高密度充填され、且つ高配向している磁性層を形成することは困難であった。

【0013】そこで、磁性層に含有される結合剤として、微粒子化された磁性粉末を十分に分散可能である、分散性の高い樹脂の開発及び検討が盛んに行われている。磁性層に含有させる結合剤としては、一般に、塩化ビニル系共重合体、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂(特開平7-176035号公報)、フェニキシ樹脂、ポリアセタール樹脂(特開平7-192251号公報)等の樹脂が、単独又は混合されて用いられている。これらの樹脂中でも、特にポリウレタン樹脂は、広範囲の物性を有するとともに各種官能基の導入が可能であるので、種々の検討がなされている。

【0014】例えば、特開平7-235044号公報では、電磁変換特性の向上を目的として、極性基として三級アミンを導入したポリウレタン樹脂を結合剤として用いることが開示されている。また、また、特開平3-190983号公報及び特開平3-203811号公報では、低粘度、高固形分での分散性を向上する目的で、アルキルホスフィン基を導入した特定の組成のポリウレタン樹脂を結合剤として用いることが開示されている。更に、特開平7-50010号公報では、磁性層分散性を向上する目的で、特定のアミンを用いたウレタンウレアを結合剤として用いることが開示されている。

【0015】ところで、このような磁気記録媒体は多岐に亘る使用条件のもとで使用されており、更なる耐久性の向上を求められている。多岐に亘る使用条件としては、例えば、1つの磁気記録媒体を繰り返して記録再生する使用条件が挙げられる。また、未使用である磁気記録媒体のみを連続して記録再生するという特殊な使用条件、具体的には、ビデオソフトを大量にダビングする場合や、放送局等において取材用と編集用とのビデオテープを使い分け、常に未使用のビデオテープを連続してカムコーダ等により記録再生する場合等が挙げられる。

【0016】未使用である磁気記録媒体を走行させた場合、繰り返して使用された磁気記録媒体を走行させた場合と比較すると、媒体表面の付着物等が磁気記録再生装置内の摺動部材、具体的にはヘッド等に堆積しやすい。磁気記録媒体は、ヘッド等に堆積した堆積物により磁性層に傷付きが生じた場合、磁気特性が劣化してしまう。このため、特殊な使用条件で使用される磁気記録媒体は、このような堆積物による磁性層の傷付きに耐えうる、非常に高い耐久性を求められている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、結合剤として上述したようなポリウレタン樹脂のみを含有する磁性塗料は、チキソ性が高くなり、コーティング性が悪化する傾向があった。また、この磁性塗料を塗布してな

る磁性層は強度に優れるものの、接着性に乏しい。このため、結合剤として上述したようなポリウレタン樹脂のみを含有する磁性層を備える磁気記録媒体は、特殊な使用条件であっても使用可能である耐久性を有していないという問題があった。

【0018】一般に、磁気記録媒体の耐久性を向上させる手法としては、磁性層に磁気ヘッドを研磨する研磨剤を含有させ、研磨剤の種類又は粒子径等を調整して磁気ヘッドの目詰まりを防止することで、ヘッドに詰まった堆積物等による磁性層の傷付きを防止することが行われている。

【0019】しかし、結合剤として上述したようなポリウレタン樹脂等を含有する磁性層に研磨剤を多量に添加すると、磁性層の表面粗度が劣化する虞があり、磁気記録媒体としては電磁変換特性が低下する可能性があった。また、磁性層に研磨剤を多量に添加すると、磁気ヘッドが激しく研磨されて、その使用寿命が短くなる虞があった。このため、添加する研磨剤粒子の種類や添加量によらず、磁気記録媒体の耐久性を改善することが求められていた。

【0020】本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、磁性層の分散性が高く、特殊な使用条件下においても使用可能である耐久性を備え、高密度記録に最適な電磁変換特性を備える磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体と、磁性粉末及び結合剤を含有する磁性塗料を塗布して形成される磁性層とを備える磁気記録媒体において、磁性層は、結合剤としてグリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が 3 mmol/g 以上であるポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有し、磁性層のガラス転移温度は、 100°C 以上であることを特徴とする。

【0022】以上のように構成された本発明に係る磁気記録媒体は、上記ポリウレタン樹脂を含有し、且つガラス転移温度が 100°C 以上である磁性層を備えるので、磁性層の分散性が高く、且つ磁性層の強度が確保される。また、結合剤として上記ポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを組み合わせることで含有しているので、この磁気記録媒体は、磁性層のコーティング性が良好であり、表面平滑性に優れる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るアルカリ電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。本発明を適用した単層塗布型の磁気記録媒体は、図1に示すように、磁性層1と非磁性支持体2とを備える。

【0024】磁性層1は、磁性粉末及び結合剤を含有する磁性塗料を非磁性支持体2上に塗布して形成されてお

り、結合剤として、少なくともポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有する。

【0025】この磁性層1のガラス転移温度は 100°C 以上である。磁性層1のガラス転移温度は、磁性層1を構成する種々の結合剤のガラス転移温度に依存しており、具体的には上述したポリウレタン樹脂、ビニル基を有する化合物等の混合比率により決定される。磁性層1のガラス転移温度が 100°C 未満である場合、磁気記録媒体は、磁性層1の強度が不十分であり、所望の耐久性を備えていない。

【0026】また、磁性層1のガラス転移温度の上限は特に限定されないが、VTR等に使用されるヘリカルスキャン方式の磁気記録再生装置に使用される磁気記録媒体である場合、ガラス転移温度は 100°C 以上、 180°C 以下の範囲であることが好ましい。磁気記録媒体は、磁性層1のガラス転移温度が上記範囲であることにより、例えばヘリカルスキャン方式の磁気記録再生装置に使用されたとしてもコンタクト性が良好であり、スレーシングロスが防止されて電磁変換特性に優れる。

【0027】磁性層1に結合剤として含有されるポリウレタン樹脂は、グリコールと芳香族系ジイソシアネートとを重合させたものである。そして、このポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は 3 mmol/g 以上である。ここで、ウレタン基濃度とは、ポリウレタン樹脂1g当たりのウレタン結合の個数を表す。

【0028】ウレタン基濃度が 3 mmol/g 未満であるポリウレタン樹脂が結合剤として磁性層1に含有される場合、磁性層のガラス転移温度は 100°C 未満となり、磁気記録媒体としては所望の耐久性が達成されない。

【0029】ウレタン基濃度を 3 mmol/g 以上とするためには、低分子のグリコールを用いることが好ましく、具体的には、分子量が62以上、250以下であるグリコールを用いることが好ましい。ウレタン基濃度の上限は特に限定されないが、分子量が62以上、250以下であるグリコールを重合させたポリウレタン樹脂のウレタン基濃度の上限は、理論上では 8.5 mmol/g である。また、磁性塗料の粘度上昇に伴う分散性の低下を防止する目的で、立体的に嵩高いグリコール或いは側鎖を有するグリコール等を組み合わせる場合、そのグリコールの分子量は130以上、230以下の範囲であり、このグリコールを重合させたポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は、理論上では 3.0 mmol/g 以上、 6.5 mmol/g の範囲となる。

【0030】分子量が62以上、250以下であるグリコールとしては、例えばポリカーボネートの原料となる低分子ポリオールすなわち、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール（以下、PGと称する。）、1,2-PG、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタ

ングリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、ネオペンチルグリコール（以下、NPGと略称する。）、3,3-ジメタノールヘプタン（以下、DMHと略称する。）、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロールあるいはビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

【0031】また、グリコールとしては、立体的にかさ高い構造を有するものや側鎖の炭素数が長い構造を有するものを用いることが好ましい。立体的にかさ高いグリコールや側鎖を有するグリコール、具体的には骨格としてベンゼン環や環状構造を有するグリコール成分を用いたポリウレタン樹脂は、ウレタン基濃度やガラス転移温度が高くても、各種有機溶媒に対する溶解性に優れる。従って、このポリウレタン樹脂を結合剤として含有する磁性層1は、高い分散性を備える。

【0032】立体的にかさ高い分子構造であるグリコールとしては、例えばシクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ヒドロキノ-ビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、水素化ビスフェノールA等が挙げられる。側鎖の炭素数が長い構造を有するグリコールとしては、例えばDMH、NPG、2,2,4-トリメチル-1,5-ペンタジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。これらのグリコールは組み合わせて使用することが特に好ましい。

【0033】芳香族系ジイソシアネート化合物としては、ポリウレタン樹脂自身のガラス転移温度を100℃以上とするため、構造的により堅いジイソシアネートであることが好ましく、例えば2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0034】このポリウレタン樹脂のガラス転移温度は100℃以上であることが好ましい。ポリウレタン樹脂

のガラス転移温度は、芳香族ジイソシアネートを用いると共に、骨格としてベンゼン環や環状構造を有するジオールの比率を高くして重合させるほど高くなり、ウレタン基濃度が高いほど高くなる。なお、ポリウレタン樹脂のガラス転移温度の上限は、特に限定されないが180℃であることが好ましい。

【0035】このポリウレタン樹脂には、磁性層1の分散性を向上する目的で、三級アミン、四級アンモニウム塩、スルホン酸アルカリ金属塩又はカルボン酸からなる極性基を導入することが好ましい。

【0036】極性基含有活性水素化合物として用いられる三級アミンとしては、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルカノールアミン、アルコキシアルキルアミン等が挙げられ、より具体的には、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルジイソプロピルアミン、ジエチルアミノプロパノジオール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、(ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、N-メチルアニリン、N-メチルフェニルアミン等が挙げられる。

【0037】四級アンモニウム塩としては、脂肪族アミン塩及びその四級アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、複素環四級アンモニウム塩等があり、また、カウターイオンとしては塩素や臭素、ヨウ素などのハロゲン元素やハロゲン以外のカルボン酸、リン酸等の有機酸も挙げられる。

【0038】三級アミン及び四級アンモニウム塩の極性基量は、ポリウレタン樹脂の重量比で0.01mmol/g~10.0mmol/gであることが好ましく、0.1mmol/g~0.5mmol/gであることがより好ましい。三級アミン及び四級アンモニウム塩の極性基量が上記の値より多い場合、磁性層1の分散性は向上するがコーティング性が劣化する虞があり、非磁性支持体2上に磁性塗料を塗布する際に塗りスジが発生する可能性がある。一方、三級アミン及び四級アンモニウム塩の極性基量が上記の値より少ない場合、磁性層1の分散性が不充分である虞がある。

【0039】スルホン酸アルカリ金属塩としては、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸カリウム等が挙げられる。スルホン酸アルカリ金属塩の極性基量は、ポリウレタン樹脂の重量比で0.001mmol/g~0.2mmol/gであることが好ましく、0.01mmol/g~0.09mmol/gであることがより好ましい。スルホン酸アルカリ金属塩の極性基量が上記範囲より少ない場合、磁性層1の分散性が不充分である虞がある。一方、スルホン酸アルカリ金属塩の極性基量が上記範囲を越える場合、ポリウレタン樹脂の粘度が高くなってハンドリングが悪化し、チキソ性が大きくなる虞がある。このため、磁性層1のコーティング性が劣化する虞があ

る。

【0040】カルボン酸の極性基量は、ポリウレタン樹脂の重量比で $0.001\text{mmol/g} \sim 0.1\text{mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.01\text{mmol/g} \sim 0.05\text{mmol/g}$ であることがより好ましい。カルボン酸の極性基量が上記範囲より少ない場合、磁性層1の分散性が不充分である虞がある。一方、カルボン酸の極性基量が上記範囲を越える場合、カルボン酸からなる極性基はウレタン合成反応の負触媒として作用するため、合成が困難になる虞がある。

【0041】上述した極性基をポリウレタン樹脂に導入する方法としては、極性基含有グリコール化合物、極性基含有アミノアルコール化合物又は極性基含有ジアミン化合物を鎖延長剤として、ウレタン化反応により、ポリウレタン樹脂に極性基を直接導入する方法が好ましい。

【0042】また、極性基として四級アンモニウム塩を導入する場合、四級アンモニウム塩を直接導入する方法と、三級アミンをポリウレタン樹脂中に導入した後、アルキル化剤等により四級化する方法とがあるが、どちらの方法であっても有効である。なお、アルキル化剤としては、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化p-トルエンスルホニル、p-トルエンスルホン酸エチル等のアルキル化剤、リン酸トリエステル、オルト酢酸エステル、クロロ炭酸メチルエステル、クロロ炭酸エチルエステル、クロロ炭酸n-プロピルエステル、クロロ炭酸イソプロピルエステル、クロロ炭酸2-エトキシエチルエステル等のクロロ炭酸エステル、モノクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロメタン系カルボン酸及びそのエステル、リン酸トリエステル類等が挙げられる。

【0043】なお、このポリウレタン樹脂の磁性層1中における含有量は、後述する磁性粉末100重量部に対して5重量部～30重量部の範囲であることが好ましく、5重量部～15重量部の範囲であることがより好ましい。また、磁性層に含有される全結合剤量に対するポリウレタン樹脂の重量比は、磁性層1のガラス転移温度を 100°C 以上と調整する目的から、50%以上であることが好ましい。ポリウレタン樹脂の結合剤中に占める重量比が50%未満である場合、磁性層1のガラス転移温度を 100°C 以上とすることが困難となる虞があり、磁気記録媒体としては所望の耐久性が実現されない虞がある。

【0044】ポリウレタン樹脂を合成する合成方法としては、ポリウレタン樹脂の原料となる化合物を、任意の有機溶媒中で反応させる溶液合成法が挙げられる。溶液合成法とは、具体的には、ポリウレタン樹脂の原料となるポリオール成分や分子量が62～250であるグリコール等の活性水素化合物と、極性基含有化合物とを有機溶媒中に混合して溶解させ、芳香族ジイソシアネート基を添加して合成する方法である。

【0045】このポリウレタン樹脂は、芳香族ジイソシ

アネート中のイソシアネート基に対して活性水素化合物中の活性水素基の当量比率が1.0を越える活性水素基過剰条件として、芳香族ジイソシアネートと活性水素化合物とを反応させることにより得られる。この活性水素基過剰条件は、合成されたポリウレタン前駆体にイソシアネート基が残存せずに活性水素基含有となるために必要な条件であり、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対する活性水素化合物成分中の活性水素基の当量比率は、1.0～2.0であることが好ましい。ポリイソシアネート成分含有に伴い、イソシアネート基の平均官能基数とトリオール導入等に伴う活性水素化合物成分の平均官能基数によって、ポリウレタン前駆体合成時にゲル化しない条件を決定し、この条件を満たすように配合することが重要である。

【0046】その配合比率はJ. P. Flory、Khum等が理論的に計算しているゲル化理論に従うが、実際は、前記の活性水素化合物とイソシアネート各分子に含まれる反応基の反応性比を考慮にいった配合比で反応させることによって、ポリウレタン前駆体はゲル化することなく合成できる。

【0047】溶液合成法で使用される有機溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン等のケトン系溶剤のほか、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0048】ポリウレタン樹脂の合成反応を行う合成反応装置としては、上述した合成反応が均一に達成できれば如何なる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜等が挙げられる。合成反応の反応速度を上げるために、触媒として、ポリウレタン樹脂の製造において常用される金属触媒やアミン系触媒等を用いることも可能である。また、合成反応に使用する反応容器を適宜 $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ に加温して、ウレタン化反応で起こる反応を制御することにより、均一なポリウレタン樹脂を合成することが可能となる。また、各種複次反応を押さえるために、窒素雰囲気下で合成反応を行うことが望ましい。

【0049】また、磁性層1には、結合剤として、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体（以下、単に共重合体と称する。）が含有されている。ビニル基を有する化合物としては、塩化ビニル、ビニルアルコール、酢酸ビニルのうち少なくとも1種類以上が挙げられる。また、ビニル基を有する化合物としてビニルアルコールが含有される場合、共重合体に占めるビニルアルコールのモル比は5%～20%の範囲であることが好ましく、10%～20%の範囲であることがより好ましい。

【0050】共重合体の重合度は100以上、400以下の範囲であることが好ましく、150以上、250以下の範囲であることがより好ましい。重合度が100未満である場合、この低分子量成分が磁気テープ表面に析出し、磁性層1の耐久性を劣化させる虞がある。一方、

重合度が400を越える場合、磁性塗料の粘度が高くなり、磁性層1の分散性が低下して、電磁変換特性の劣化を招く虞がある。

【0051】この共重合体には、磁性層1中における磁性粉末の分散性を向上する目的で、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-OPO_3M_2$ （ここでMは水素原子、アルカリ金属原子あるいはアンモニウム塩を示す。Mが2つある時は互いに同じでも異なってもよい。）等等などから選ばれる少なくとも1つ以上の極性基を導入しても良い。特に、極性基として $-OSO_3K$ 及び/又は $-COOH$ を導入することが好ましい。

【0052】共重合体における上記極性基の導入量は0.001モル%～5.0モル%の範囲であることが好ましく、0.01モル%～5.0モル%の範囲であることがより好ましく、0.05モル%～3.0モル%の範囲であることが最も好ましい。極性基の導入量が0.001モル%未満である場合、磁性粉末の分散状態が低下する虞がある。一方、極性基の導入量が5.0モル%を越える場合、共重合体が吸湿性を有するので、磁気記録媒体としては耐候性が低下する虞がある。

【0053】共重合体に極性基を導入する方法としては、極性基および反応性二重結合を有する単量体、例えば2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびそのアルカリ金属塩、（無水）マレイン酸および（メタ）アクリル酸並びに（メタ）アクリル酸-2-リン酸エステル等を、ビニル基を有する化合物と共に公知技術に従って共重合させる方法が好ましい。

【0054】なお、ビニル基を有する化合物が重合した共重合体の磁性層1中における含有量は、後述する磁性粉末100重量部に対して、5重量部～30重量部であることが好ましく、5重量部～15重量部であることがより好ましい。

【0055】ところで、磁性層1に含有される結合剤としては、極性基として三級アミンを有するポリウレタン樹脂と、極性基としてエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体とを組み合わせて含有することが特に好ましい。

【0056】塩化ビニル系共重合体中のエポキシ基は、主に塩化ビニル系共重合体を安定化させ、経時的に進行する共重合体の脱塩化水素反応を抑制するように作用する。また、塩化ビニル系共重合体中のエポキシ基は、ポリウレタン樹脂中に導入された三級アミンと架橋反応するので、ポリウレタン樹脂と塩化ビニル系共重合体とが架橋する。これにより、磁性層1の強度が非常に高くなり、磁性層1と非磁性支持体2との接着性が向上する。

【0057】極性基としてエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体において、エポキシ基を有する繰返し単位の含有率は、1モル%～30モル%の範囲であること

が好ましい。また、塩化ビニル系共重合体を構成する塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の比率は0.01モル～0.5モルの範囲であることが好ましく、0.01モル～0.3モル範囲であることがより好ましい。

【0058】なお、エポキシ基を導入する方法としては、反応性二重結合とエポキシ基とを有する単量体として通常はグリシジル（メタ）アクリレートを用い、各原料モノマーをラジカル重合にて共重合を行う方法、塩化ビニル系共重合体を加熱あるいは脱塩化水素剤との接触により部分脱塩化水素させた後、過カルボン酸などのエポキシ化剤によりエポキシ化させる方法等が挙げられる。ここで、極性基としてエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体として、具体的にはMR-110、MR-113、MR-104（日本セーオン社製）等が挙げられる。

【0059】また、磁性層1は、結合剤として上述したポリウレタン樹脂やビニル基を有する共重合体以外にも、ガラス転移温度が150℃以上であるニトロセルロース、アルキルセルロース等の樹脂を含有することが可能である。これにより、磁気記録媒体は、磁性層1の強度がより向上し、より優れた耐久性を備える。

【0060】この磁性層1は硬化剤として、磁気記録媒体の耐溶剤性を向上させる目的でイソシアネート化合物を含有することが好ましく、具体的には平均官能基数2以上のイソシアネート化合物を含有することが好ましい。即ち、ポリイソシアネートのポリメリック体やポリイソシアネートのポリオールアダクトは、いずれも好適に使用できる。

【0061】また、イソシアネート化合物中にイソシアヌレート基を導入すると、耐熱性や耐久性が向上する。ここで、ポリイソシアネート化合物分子中に一定比率のイソシアヌレート基及び/又はその他のイソシアネート重合体を含む場合には、生成したポリウレタン系成分中にゲル化には達しない程度の分岐点を導入できる。

【0062】イソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。また、これらと活性水素化合物との付加体が好ましい。芳香族ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニルジイソシアネート、m-フェニルジイソシアネート、1,5-ナフチルジイソシアネート等を挙げることができる。また、脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。また、上記芳香族ポリイソシアネート又は脂肪族ポリイソシアネートと付加体を形成する活性水素化合物としては、エチレン

グリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。なお、付加体を形成する活性水素化合物平均分子量は、100～5000の範囲であることが好ましい。

【0063】硬化剤となるイソシアネート化合物の添加量は、結合剤の重量比で20部以下とすることが好ましく、10部以下とすることがより好ましい。ここで、理論上は、ポリウレタン樹脂組成物（もしくは結着剤樹脂組成物）中の活性水素と当量のイソシアネート量となる硬化剤重量で、十分な添加量となる。しかしながら実際の製造上では、水分などにより硬化剤成分のイソシアネートが反応してしまうため、活性水素と当量のイソシアネート量では、不十分である場合が多く、活性水素当量より10%～50%過剰量の硬化剤を添加するのが効果的である。

【0064】さらに、硬化剤としてポリイソシアネート化合物を使用した場合、磁性塗料をコーティング後、40℃～80℃の温度で数時間硬化反応を促進させることにより、磁性層1と非磁性支持体2との接着性がより強くなる。

【0065】磁性層1に含有される磁性粉末としては、 γ -FeO_x (x=1.33～1.5)、Co変性 γ -FeO_x (x=1.33～1.5)、Fe、Ni又はCoを主成分として75%以上含有する強磁性合金、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等の強磁性粉末が挙げられる。これらの磁性粉末は、所定の原子以外にもAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ni、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、P、Mn、Zn、Co、Sr、B等の原子を含有していてもよい。

【0066】特に、磁性粉末として強磁性金属磁性粉末を使用することが好ましく、飽和磁化量が $\sigma_s=100 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上、 $200 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下の範囲であり、BET法による比表面積が $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、抗磁力が 90 kA/m 以上、 200 kA/m 以下の範囲であることが好ましい。

【0067】磁性層1は、研磨剤を含有してもよい。研磨剤としてはモース硬度が6以上である材料、具体的には α -アルミナ、 β -アルミナ、溶融アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、ダイヤモンド、ケイ石、ガーネット、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化モリブデン、炭化ホウ素、炭化タングステン、酸化チタン等が使用されこれらの材料を単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0068】これら研磨剤の平均粒径は $0.01 \mu\text{m}$ ～ $2 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒度分布を広げたりして用いることが出来る。

【0069】磁性層1は、帯電防止剤を含有しても良い。帯電防止剤としては、カーボンブラック、天然界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等の公知の材料が使用できる。

【0070】カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。このカーボンブラックのDBP吸油量は $30 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ～ $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であることが好ましく、 $50 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ～ $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であることがより好ましい。DBP吸油量が $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ を越える場合、磁性塗料の粘度が高くなり、磁性層1の分散性が著しく低下する虞がある。一方、DBP吸油量が $50 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満である場合、磁性塗料の成分を分散させる分散工程に時間がかかる虞がある。

【0071】また、カーボンブラックの平均粒子径は 5 nm ～ 150 nm であることが好ましく、 15 nm ～ 50 nm であることがより好ましい。平均粒子径が 150 nm を越える場合、磁性層1の表面性が劣化する虞がある。一方、平均粒子径が 5 nm 未満である場合、磁性層1の表面性は良好となるが、磁性層1中に分散し難い虞がある。更に、ブルナウワーエメットテラー法（以下、BET法と称する。）による比表面積（以下、BET値と称する。）は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ $300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ $250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。また、含水率は 0.1% ～ 10% であることが好ましく、タッパ密度は、 0.1 g/cc ～ 1 g/cc であることが好ましく、pHは 2.0 ～ 10 であることが好ましい。

【0072】上述のような条件を満たすカーボンブラックとしては、例えば、コロンビアンカーボン社製のRAVEN N1250（粒径 23 nm 、BET値 $135.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $58.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、RAVEN 1255（粒径 23 nm 、BET値 $125.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $58.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、RAVEN 1020（粒径 27 nm 、BET値 $95.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $60.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、RAVEN 1080（粒径 28 nm 、BET値 $78.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $65.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、RAVEN 1035、RAVEN 1040、RAVEN 1060、RAVEN 3300、RAVEN 450、RAVEN 780等、または、コンダクテック（CONDUCTEX）SC（粒径 20 nm 、BET値 $220.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $115.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）でもよい。また、旭カーボン社製の#80（粒径 23 nm 、BET値 $117.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $113.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、三菱化成製の#22B（粒径 40 nm 、BET値 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $131.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、#20B（粒径 40 nm 、BET値 $56.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $115.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、キャボット社製のブラックパールズ（BLACK PEARLS）L（粒径 24 nm 、BET値 $250.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP

吸油量60.0ml/100g)、ブラックパールズ800(粒径17nm、BET値240.0m²/g、DBP吸油量75.0ml/100g)、ブラックパールズ1000、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ700、ブラックパールズ905等でも良い。

【0073】磁性層1は、カップリング剤を含有しても良い。カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

【0074】シランカップリング剤としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン化合物や、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン化合物や、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメキシシラン等のアミノシラン化合物や、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物などが挙げられる。

【0075】チタネート系カップリング剤としては、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ビス[2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート][2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート-O](2-プロパノレート)チタニウム、トリス(イソオクタデカノエート-O)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジトリデシルホスファイト-O)テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、ビス(ジオクチルホスファイト-O)テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、トリス(ジオクチルホスファイト-O)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジオクチルホスファイト-O)[1,2-エタンジオレート(2-O,O')]チタニウム、トリス(ドデシルベンゼンスルフォネート-O)(2-プロパノレート)チタニウム、テトラキス[2,2-ビス[(2-プロペニルオキシ)メチル]-1-ブタノレートチタネート等が挙げられる。また、味の素社製のブレンアクトKR-TTS、KR46B、KR55、KR41B、KR38S、KR138S、KR238S、338X、KR12、KR44、KR9SA、KR34S等も使用可能である。

【0076】アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。また、味の素社製のブレンアクトAL-M等も使用可能である。

【0077】カップリング剤の添加量は、磁性粉末体100重量部に対して0.05重量部~10.0重量部の範囲であることが好ましく、0.1重量部~5.0重量部の範囲であることがより好ましい。

【0078】磁性層1は、潤滑剤を含有することが可能

である。又は、潤滑剤が磁性層1表面に塗布されていても良い。潤滑剤としては、例えば高級脂肪酸エステル、シリコンオイル、脂肪酸変性シリコン、弗素含有シリコン等の弗素系潤滑剤、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル及びその金属塩、ポリフェニルエーテル、弗化アルキルエーテル、アルキルカルボン酸アミン塩及び弗化アルキルカルボン酸アミン塩等のアミン系潤滑剤、炭素数12~24のアルコール類

(不飽和を含んでも分岐していても良い。)、炭素数12~24の高級脂肪酸などがあげられる。

【0079】また、上記高級脂肪酸エステルとしては、炭素数12~32の高級脂肪酸エステル類(それぞれ不飽和を含んでも分岐していても良い。)であり、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキシン酸、オレイン酸、エイコ酸、エライジン酸、ヘベン酸、リノール酸、リノレイン酸等のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ハプチルエステル、オクチルエステル等があげられ、具体的には、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、ステアリン酸ヘプチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸イソオクチル、パルミチン酸ブチル等があげられる。これらの潤滑剤は、単独で使用しても良く、複数の潤滑剤と混合しても使用可能である。

【0080】なお、磁性層1は、上述した結合剤等以外にも、従来公知である防錆剤、添加剤等を含有することが可能である。

【0081】また磁性層1の表面粗度Raは3nm以上、7nm以下の範囲であることが好ましい。なお、磁性層1の表面粗度は、接触端曲率半径が2μmである触針による接触式表面粗度計を用いて測定した中心線平均粗さRaである。

【0082】この磁気記録媒体は、短波長の記録波長を用いて記録再生をなされており、近年のデジタル化の進行やハイビジョンに対応した高密度高容量の達成を目指している。磁性層1表面の微少な凹凸はスペーシングロスの原因となり、電磁変換特性やC/Nが劣化する可能性がある。そこで、磁性層1表面を高温度である金属ロールを用いて平滑化するカレンダー処理をおこない、磁性層1表面を、表面粗度が上記範囲となるように平滑化する。

【0083】磁性層1の表面粗度が3nm未満である場合、磁性層1表面が過度に鏡面化されているのでヘッドやドラム等との摩擦が上昇し、これら摺動部材に対して張り付きを生じる虞があり、走行不良となる可能性がある。一方、磁性層1の表面粗度が7nmを越える場合、スペーシングロスが生じて磁気記録媒体の電磁変換特性が悪化する虞がある。従って、磁気記録媒体は、磁性層

1の表面粗度が上記範囲であることにより、スペーシングロスが防止され、良好な電磁変換特性を備える。

【0084】非磁性支持体2としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリアミドイミド、その他のプラスチック、アルミニウム、銅等の金属、アルミニウム合金、チタン合金等の軽合金、セラミックス、単結晶シリコン等、従来よりこの種の磁気記録媒体の非磁性支持体2として使用されている材料が何れも使用可能である。

【0085】磁気記録媒体には、非磁性支持体2の磁性層1が形成されている面とは反対側の面に、非磁性の図示しないバックコート層を設けてもよい。バックコート層としては、従来より公知である材料を用いることが可能であり、バックコート層の厚みは0.1 μm ～2.0 μm であることが好ましく、0.3 μm ～1.0 μm であることがより好ましい。

【0086】以上のように構成された磁気記録媒体は、非磁性支持体2上に磁性塗料を塗布して磁性層1が形成される。

【0087】この磁性塗料は、少なくとも磁性粉末及び結合剤を溶剤中に分散させて調製されている。磁性塗料を調製する際には、分散混練機として、例えばロールミル、ボールミル、サンドミル、トロンミル、高速ストーンミル、バスケットミル、ディスパ、ホモミキサ、ニーダ、連続ニーダ、エクストルーダ、ホモジナイザ及び超音波分散機等を使用する。

【0088】上述のようにして調製された磁性塗料を非磁性支持体2上に塗布する塗布方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、グラビアコート、トランスファーロールコート、キャストコート等が挙げられる。

【0089】また、磁性塗料を塗布する前に、コロナ放電処理や電子線照射処理等の前処理を非磁性支持体2上に施しても良い。

【0090】上述では、非磁性支持体2上に磁性層1を形成してなる単層塗布型の磁気記録媒体について説明したが、本発明は、非磁性支持体と磁性層との間に少なくとも1層以上の中間層を備える重層塗布型の磁気記録媒体にも適用可能である。ここで、中間層としては、非磁性の層でよく、磁性の層でも良い。なお、重層塗布型の磁気記録媒体における非磁性支持体及び磁性層は、単層塗布型の磁気記録媒体と非磁性支持体2及び磁性層1と同一の組成であるので、同符号を付することにより説明を省

略する。

【0091】中間層が非磁性の単層である場合、この重層塗布型の磁気記録媒体は、図2に示すように、非磁性支持体2と、非磁性支持体2上に形成された非磁性層3と、非磁性層3上に形成された磁性層1とを備えるものとなる。

【0092】磁性層1は、非磁性支持体2上に形成された非磁性層3上に形成されているので、薄膜化されている。重層塗布型の磁気記録媒体における磁性層1の厚みは、0.5 μm 以下であることが好ましい。これにより、電磁変換特性に優れた磁気記録媒体が得られる。

【0093】非磁性層3は、非磁性粉末及び結合剤を含有する非磁性塗料を非磁性支持体2上に塗布して形成されている。重層塗布型の磁気記録媒体では、非磁性層3の表面形状が磁性層1の表面形状に強く影響を及ぼすことが知られており、平滑な磁性層1を形成するためには、平滑な非磁性層3を形成しておくことが不可欠である。したがって、非磁性層3の材料は、このような表面平滑化を考慮して選択する。

【0094】非磁性粉末としては、例えば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等の非磁性酸化鉄、ゲータイト、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、酸化錫、酸化タングステン、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、チタンカーバイド、BN、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等があり、これらの粉末は、単独で用いることも可能であるし、複数を混合して用いることも可能である。

【0095】この非磁性粉末には、目的に応じて適当量の不純物をドーピングしても良く、分散性の改良、導電性の付与、色調の改善等の目的で、Al、Si、Ti、Sn、Sb、Zr等の化合物で表面処理をしても良い。また、非磁性粉末の比表面積は30 m^2/g ～80 m^2/g の範囲であることが好ましく、40 m^2/g ～70 m^2/g の範囲であることがより好ましい。

【0096】非磁性層3は、必要に応じて磁性層1と同様のカーボンブラックを含有しても良い。非磁性層3に含有されるカーボンブラックの比表面積は100 m^2/g ～400 m^2/g の範囲であることが好ましく、DBP吸油量は20 $\text{m}^1/100\text{g}$ ～200 $\text{m}^1/100\text{g}$ の範囲であることが好ましい。上記範囲の比表面積を有する非磁性粉末及びカーボンブラックは、形状の微粒子化を伴う。従って、非磁性層3は、微粒子化した非磁性粉末及びカーボンブラックを含有するので平滑化し、磁性層1の平滑化が可能となる。その結果、変調ノイズ特性が優れ、スペーシングロスの影響の少ない磁気記録媒体を得ることが可能である。

【0097】非磁性粉末は磁気的な凝集力を有さず、強磁性粉末に比べ分散が容易であるとはいえ、比表面積が

上記の範囲より大きい場合には、本発明の手法を用いても粉体の分散が困難となる。一方、比表面積が小さすぎると、高密度記録に耐えられる表面平滑性が確保できない。

【0098】非磁性層3に含有される結合剤は、非磁性粉末等の各種顔料を分散させている。非磁性層3に含有される結合剤としては、一般に磁気記録媒体用の非磁性層3に含有される結合剤として使用される公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂等が使用可能であり、数平均分子量が5000～100000であることが好ましい。

【0099】熱可塑性樹脂の例としては塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニル共重合体、メタクリル酸エステル-エチレン共重合体、ポリブテン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラル、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース）、スチレンブタジエン共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、合成ゴム等が挙げられる。また熱硬化性樹脂または反応型樹脂の例としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ポリアミン樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

【0100】また、非磁性層3に含有される結合剤には、非磁性粉末等の顔料の分散性を向上させる目的で $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $P=O(OM)_2$ 等の極性官能基が導入されていてもよい。（式中Mは、水素原子、或いは、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属である。）更に、上記極性官能基としては、 $-NR_1R_2$ 、 $-NR_1R_2R_3+X^-$ 等の末端基を有する側鎖型のもの、 $>NR_1R_2+X^-$ の主鎖型のものが挙げられる。ここで、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は、水素原子あるいは炭化水素基であり、 X^- はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素イオンあるいは無機・有機イオンである。また、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、エポキシ基等の極性官能基もある。これら極性官能基の量は、結合剤に対して $10^{-1}mol/g \sim 10^{-8}mol/g$ の範囲であることが好ましく、 $10^{-2}mol/g \sim 10^{-6}mol/g$ の範囲であることがより好ましい。

【0101】非磁性層3は、これらの結合剤を1種単独で含有することも可能であり、2種以上を併用して含有することも可能である。また、非磁性層3における結合剤の含有量は、非磁性粉末100重量部に対して1重量部～200重量部の範囲であることが好ましく、10重量部～50重量部の範囲であることが好ましい。

【0102】非磁性層3は、非磁性補強粒子として、酸化アルミニウム（ α 、 β 、 γ ）、酸化クロム、炭化珪素、ダイヤモンド、ガーネット、エメリー、窒化ホウ素、チタンカーバイト、炭化珪素、炭化チタン、酸化チタン（ルチル、アナターゼ）等を含有することが可能である。非磁性補強粒子の含有量は、非磁性粉末100重量部に対して20重量部以下であることが好ましく、10重量部以下であることがより好ましい。又、非磁性補強粒子のモース硬度は4以上であることが好ましく、5以上であることが好ましい。非磁性補強粒子の比重は2～6の範囲であることが好ましく、3～5の範囲であることがより好ましく、平均粒径は $1.0\mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu m$ 以下であることがより好ましい。なお、非磁性補強粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡写真を用いて測定し、統計処理して求めた。

【0103】また、非磁性層3は、上述した磁性層1と同様の潤滑剤、帯電防止剤、分散剤、表面処理剤等を含有することが可能である。更に、非磁性層3と非磁性支持体2との間に接着剤層等の下塗り層を形成することが可能である。

【0104】なお、磁気記録媒体とヘッドとのコンタクト性は、非磁性支持体2や非磁性層3等を含めた磁気記録媒体全体の硬さ（粘弾性を含めたガラス転移温度特性）により決まる。重層塗布型の磁気記録媒体では、非磁性層3のガラス転移温度を調整することにより、磁性層1のガラス転移温度が極端に高い場合であってもコンタクト性の劣化が防止される。

【0105】以上のように構成された重層塗布型の磁気記録媒体は、非磁性支持体2上に非磁性塗料を塗布して非磁性層3が形成され、非磁性層3上に磁性塗料を塗布して磁性層1が形成される。

【0106】磁性塗料及び非磁性塗料を調製する際には、上述した分散混練機と同様のものを使用する。磁性塗料及び非磁性塗料を塗布する塗布方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、グラビアコート、トランスファーロールコート、キャストコート等が挙げられる。また、押し出しコートによる同時重層塗布でもよい。また、ダイコーターを用いた同時重層塗布をすることが好ましい。なお、ダイコーターのリップ構成としては、2リップ方式、3リップ方式、4リップ方式等の何れも使用可能である。

【0107】また、非磁性塗料を塗布する前に、コロナ

放電処理や電子線照射処理等の前処理を非磁性支持体 2 上に施しても良い。

【0108】このようにして製造された磁気記録媒体は、結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が 3 mmol/g 以上であるポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有する磁性層 1 を備え、磁性層 1 のガラス転移温度は 100°C 以上であるので、磁性層 1 の分散性が高く、磁性層 1 の強度が非常に高い。また、磁性層 1 が上記ポリウレタン樹脂と上記共重合体とを組み合わせた結合剤を含有するので、磁性層 1 のコーティング性が向上して表面平滑性が良好となり、単層塗布型の磁気記録媒体では磁性層 1 と非磁性支持体 2 との接着性、重層塗布型の磁気記録媒体では磁性層 1 と非磁性層 3 との接着性が向上する。従って、この磁気記録媒体は、特殊な使用条件下においても使用可能である耐久性を有し、高密度記録に最適な電磁変換特性を備える。

【0109】また、磁気記録媒体は極性基として三級アミン、四級アンモニウム塩、スルホン酸アルカリ金属塩又はカルボン酸のうち少なくとも 1 種類以上を有する上記ポリエステルを結合剤として含有することにより、磁性塗料の粘度が低下し、磁性層 1 の分散性がより向上する。従って、磁気記録媒体は、磁性粉末が高度に分散して高密度充填された磁性層 1 を備え、電磁変換特性が非常に向上する。

【0110】さらに、磁気記録媒体は、磁性層 1 に含有される結合剤として、極性基として三級アミンを有するポリウレタン樹脂と、極性基としてエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体とを組み合わせて含有することにより、磁性層 1 の強度が格段に高くなり、単層塗布型の磁気記録媒体では磁性層 1 と非磁性支持体 2 との接着性、重層塗布型の磁気記録媒体では磁性層 1 と非磁性層 3 との接着性が格段に向上するので、特殊な使用条件下においても使用可能である耐久性を確実に備える。

【0111】さらにまた、磁気記録媒体は、非磁性層 1 と磁性層 2 との間に中間層として例えば非磁性層 3 を備えることにより、磁性層 2 の薄膜化が可能となり、電磁変換特性が大幅に向上するものとなる。

【0112】

【実施例】本発明に係る磁気記録媒体について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。ここでは、本発明を適用した磁気記録媒体として、磁性層及び非磁性支持体を備える単層塗布型の磁気テープと、磁性層、非磁

性層及び非磁性支持体を備える重層塗布型の磁気テープを複数作製した。

【0113】まず、磁性塗料に含有させる結合剤として、ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル系共重合体を、以下に示すようにして合成した。

【0114】〔ポリウレタン樹脂の合成方法〕ここでは溶液合成法により、攪拌機、温度計及び窒素シール管のついた容器を備える合成反応装置を用いてポリウレタン樹脂を合成した。

【0115】まず、所定のグリコール成分と極性基含有化合物とを後に示す表 1～表 3 に示す所定の割合で混合し、メチルエチルケトン中に溶解して固形分 60 重量%の溶液とした。次に、ジブチル錫ジラウレート 10 ppm を加え、温度 70°C として攪拌した。そして、このグリコール混合物に所定の芳香族ジイソシアネートを添加して R 値 ($\text{OHモル}/\text{NCOモル}$) = 0.95 とし、温度 70°C として攪拌を 24 時間継続した。

【0116】この反応液からポリウレタン樹脂を微量採取し、テトラヒドロフラン中に 0.1 重量%溶解し、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPC と略称する。）によりポリスチレン換算分子量を測定した。そして、数平均分子量 (M_n) で $20000 \sim 80000$ となるように芳香族ジイソシアネートを適宜追加して反応を継続し、目標の分子量となった段階で、メチルエチルケトンとトルエンとの当量混合溶液を用いて固形分 30 % に希釈し、各種ポリウレタン樹脂を合成した。

【0117】以上のようにして合成した各種ポリウレタン樹脂のガラス転移温度を、以下に示すようにして測定した。

【0118】〔ポリウレタン樹脂のガラス転移温度測定方法〕まず、ポリウレタン樹脂液（固形分約 30 wt %）を厚み約 $30 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ として離型紙上に塗布した後、温度 60°C として乾燥を 1 時間行い、更に温度 120°C として乾燥を 2 時間行ってクリアフィルムを作製し、動的粘弾性測定器（商品名：RHEOVIBRON MODEL RHEO-2000、ORIENTEC 社製）により、測定周波数 35 Hz、昇温速度 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ として、各種ポリウレタン樹脂のガラス転移温度を測定した。

【0119】以上のようにして合成された各種ポリウレタン樹脂（PU1～PU21）の構成成分、ウレタン基濃度、ガラス転移温度及び GPC 分子量を表 1～表 3 に示す。

【0120】

【表 1】

ポリウレタン	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5	PU6	PU7
グリコール (モル比)	DMH/NPG 8/2	DMH/NPG 8/2	DMH/NPG 8/2	DMH/NPG 5/5	DMH 1	DMH 1	DMH 1
極性基含有化合物 極性基量 (mmol/g)	DEAPD 0.2	NMDEA 0.2	DMPA 0.01	SO ₃ Na 0.1	DEAPD 0.2	DEAPD 0.5	NMDEA 0.2
芳香族ジイソシアネート (モル比)	MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.96	TDI 0.97	MDI 0.95
ウレタン基濃度 (mmol/g)	4.8	4.8	4.8	3.5	4.8	5.2	5.3
ガラス転移温度 (T _g)	120	120	120	100	120	120	140
GPC分子量	Mn (× 10 ⁴) Mw (× 10 ⁴)	24000 48000	30000 60000	32000 64000	21000 42000	31000 62000	40000 80000
							22000 44000

【0121】

【表2】

ポリウレタン	PU8	PU9	PU10	PU11	PU12	PU13
グリコール (モル比)	CHDM 1	ビスフェノールA 1	CHDM/EG 7/3	DMH 1	DMH 1	CHDM 1
極性基含有化合物 極性基量 (mmol/g)	NMDEA 0.5	NMDEA 0.1	NMDEA 0.2	DEAPD+PTSM 0.2	DEAPD 0.5	NMDEA+PTSM 0.2
芳香族ジイソシアネート (モル比)	MDI 0.96	MDI 0.94	TDI 0.96	MDI 0.96	MDI 0.97	TDI 0.95
ウレタン基濃度 (mmol/g)	5.3	3.0	6.5	4.8	5.2	5.3
ガラス転移温度 (T _g)	140	155	170	120	120	140
GPC分子量	Mn (× 10 ⁴) Mw (× 10 ⁴)	29000 58000	15000 30000	30000 60000	31000 62000	40000 80000
						22000 44000

【0122】

【表3】

ポリウレタン	PU14	PU15	PU16	PU17	PU18	PU19	PU20	PU21
グリコール (モル比)	ポリエステル1 10	ポリエステル1 5	ポリエステル2 20	ポリエステル2 10	DMH 5	DMH 7	CHDM 7	CHDM 5
グリコール (モル比)	NPG 10	NPG 10	DMH 10	DMH 10	HG 5	HG 3	EG 3	EG 5
極性基含有化合物 極性基量 (mmol/g)	DEAPD 0.2	DEAPD 0.2	DEAPD 0.2	DEAPD 0.2	NMDEA 0.2	NMDEA 0.2	NMDEA 0.2	NMDEA 0.2
芳香族ジイソシアネート (モル比)	MDI 0.97	MDI 0.97	MDI 0.97	MDI 0.97	MDI 0.96	MDI 0.96	MDI 0.96	MDI 0.96
ウレタン基濃度 (mmol/g)	2.3	2.9	1.1	1.6	6.5	6.5	6.5	6.5
ガラス転移温度 (T _g)	-20	0	20	5	90	100	180	185
GPC分子量	Mn (× 10 ⁴) Mw (× 10 ⁴)	25000 50000	26000 52000	30000 60000	31000 62000	30000 60000	29000 58000	31000 62000
								30000 60000

【0123】なお、表1～表3においてグリコール成分として略称したDMHはジメタノールヘプタン、NPGはネオペンチルグリコール、CHDMはシクロヘキサジメタノール、EGはエチレングリコール、HGはヘキサジオールである。また、ポリエステル1は1, 4-ブタンジオールのアジピン酸エステル（分子量Mn=1000）、ポリエステル2は1, 4-ブタンジオールのイソフタル酸エステル（分子量Mn=2000）である。

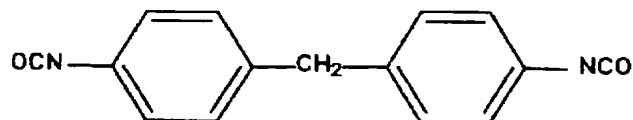
【0124】更に、極性基含有化合物として略称したDEAPDはジエチルアミノプロパジオール、NMDEAはN-メチルジエタノールアミン、DMPAはジメタ

ノールプロオン酸、PTSMはp-トルエンスルホン酸メチル（但し、四級化剤により四級アンモニウム塩とした。）を示し、SO₃NaはDMIS含有ポリエステル（イソフタル酸/NPG/DMIS分子量1000）である。

【0125】また、芳香族ジイソシアネートとして略称したMDIは化1に示す4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0126】

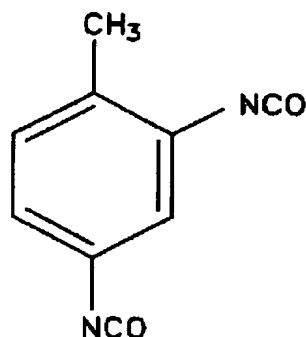
【化1】



【0127】また、TDIは化2に示すトルエンジイソシアネートである。

【0128】

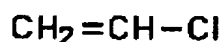
【化2】



【0129】〔塩化ビニル系共重合体の合成方法〕モノマーとして、下記化3に示す塩化ビニル、下記化4に示す酢酸ビニル、塩化ビニル変性品である下記化5に示すビニルアルコール、及び反応性二重結合とエポキシ基とを有する下記化6に示すグリシジルメタクリレートを示す表4に示す所定の割合で混合し、所定の重合度となるまで重合させて、塩化ビニル系共重合体を合成した。

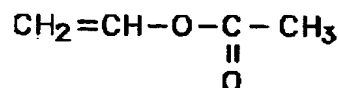
【0130】

【化3】



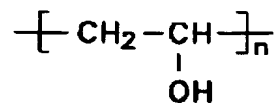
【0131】

【化4】



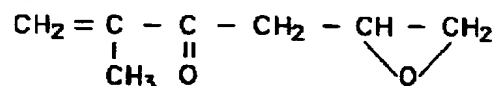
【0132】

【化5】



【0133】

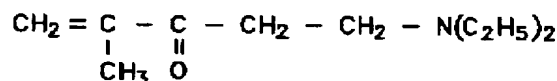
【化6】



【0134】なお、表4に示すPVC1～PVC6には、極性基として $-\text{SO}_3\text{Na}$ を導入するため、ヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を所定の割合で付加した。また、PVC7及びPVC8は、極性基および反応性二重結合を有する単量体として、下記化7に示すメタクリル酸ジエチルアミノエチル（以下、DEMAと略称する。）及び下記化8に示すメタクリル酸ジメチルアミノエチル（以下、DMMAと略称する。）を、塩化ビニル系共重合体と共に共重合させた。

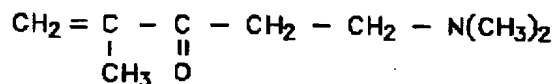
【0135】

【化7】



【0136】

【化8】



【0137】以上のようにして合成された各種塩化ビニル系共重合体（PVC1～8）の構成成分、重合度を表4に示す。

【0138】

【表4】

共重合体		PVC1	PVC2	PVC3	PVC4	PVC5	PVC6	PVC7	PVC8
原料 (モル比)	塩化ビニルモノマー	86	86	86	86	86	82	85	85
	酢酸ビニル	9	9	9	9	9	-	-	15
	ビニルアルコール	-	-	-	-	-	12	15	-
	グリシジルメタクリレート	5	5	5	5	5	6	-	-
極性基含有化合物		$-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_3\text{Na}$	DEMA	DMMA
極性基量 (mmol/g)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5
重合度		90	100	300	400	440	250	300	300

【0139】また、エポキシ基を含有する塩化ビニル系共重合体を、以下に示すようにして合成した。まず、重合反応を行う重合器に、脱イオン水200部、ラウリル硫酸ナトリウム1部、炭酸水素カリウム1部及び過硫酸カリウム6部を仕込んで脱気した後に、アリルグリシジエーテル30部及び塩化ビニル70部を添加し、温度60℃として重合を開始した。重合器の内圧が低下したところで、未反応塩化ビニルを回収し、重合液にポリ塩化

アルミニウム水溶液を添加して重合体粒子を凝固して回収した。回収された重合物を温水で十分に洗浄して、脱水した後に乾燥することで、平均重合度が200である塩化ビニル共重合体PVC200（エポキシ含有量6.5wt%、 $-\text{OSO}_3\text{K}$ 極性基量0.1mmol/g）を得た。また、これと同様の組成とし、塩化ビニルの添加量、重合反応を行う反応温度、反応時間等の反応条件を調整して重合度が90であるPVC90、重合度が1

00であるPVC100、重合度が400であるPVC400、重合度が430であるPVC430を合成した。

【0140】次に、磁性塗料を作製するために、以下に

〔磁性塗料組成〕

金属磁性粉末 ($\sigma_s=150\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $56\text{m}^2/\text{g}$ 、 $H_c=127\text{kA/m}$)	100重量部
結合剤：ポリウレタン樹脂	(添加量は後に示す表5～表13を参照)
塩化ビニル系共重合体	(添加量は後に示す表5～表13を参照)
カーボンブラック (商品名：BP-L、キャボット社製)	2重量部
アルミナ (商品名：AKP-30、住友化学社製)	6重量部
ステアリン酸ブチル	1重量部
メチルエチルケトン	80重量部
メチルイソブチルケトン	80重量部
トルエン	80重量部

【0142】そして、硬化剤としてポリイソシアネート4重量部と、潤滑剤としてミリスチン酸1重量部とを加え、平均口径が $1\mu\text{m}$ であるフィルターを用いて濾過して調製した。なお、結合剤としては、上述のようにして合成した各種ポリウレタン樹脂及び各種塩化ビニル系共重合体を、後に示す表5～表13のように適宜組み合わせ

〔非磁性塗料(A)組成〕

非磁性粉末： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100重量部
(比表面積 $=53\text{m}^2/\text{g}$ 、長軸長 $=0.15\mu\text{m}$ 、針状比 $=11$)	
結合剤：ポリエステルポリウレタン樹脂 (UR-S200、東洋紡社製)	4重量部
ポリ塩化ビニル樹脂 (MR-110、日本ゼオン製)	13重量部
ステアリン酸	1重量部
ヘプチルステアレート	1重量部
メチルエチルケトン	70重量部
トルエン	70重量部
シクロヘキサノン	70重量部

【0145】そして、硬化剤としてポリイソシアネート5重量部と、潤滑剤としてミリスチン酸1重量部とを加え、平均口径が $1\mu\text{m}$ であるフィルターを用いて濾過して調製することで非磁性塗料Aを調整した。

〔非磁性塗料(B)組成〕

非磁性粉末：カーボンブラック (BP-L、キャボット社製)	100重量部
結合剤：ポリエステルポリウレタン樹脂	40重量部
ヘプチルステアレート	1重量部
メチルエチルケトン	100重量部
トルエン	100重量部
シクロヘキサノン	100重量部

【0148】そして、硬化剤としてポリイソシアネート5重量部と、潤滑剤としてミリスチン酸1重量部とを加え、平均口径が $1\mu\text{m}$ であるフィルターを用いて濾過して調製することで非磁性塗料Bを調整した。

【0149】なお、このポリエステルポリウレタン樹脂は、イソフタル酸／テレフタル酸／NPG／EGであ

〔バックコート塗料組成〕

カーボンブラック (#50、旭カーボン社製)	100重量部
ポリエステルポリウレタン (ニッポランN-2304)	100重量部

示す組成に準じて各成分を秤取り、連続ニーダにより混練した後、サンドミルにより分散した。

【0141】

せた。

【0143】次に、非磁性塗料を作製するため、以下に示す組成に準じて各成分を秤取り、連続ニーダにより混練した後、サンドミルにより分散した。

【0144】

【0146】また、以下に示す組成に準じて各成分を秤取り、デスパーを用いて溶解した後、サンドミルにより分散した。

【0147】

り、 $M_n=30000$ 、極性基三級アミン (DEAPD) $=0.2\text{mmol/g}$ である。

【0150】更に、バックコート塗料を作製するために、以下に示す組成に準じて各成分を秤取り、ボールミル (スチールボール径 $6\text{mm}\phi$)を用いて分散した。

【0151】

メチルエチルケトン
トルエン

【0152】そして、硬化剤としてポリイソシアネート10重量部を加え、平均口径が $1\mu\text{m}$ であるフィルターを用いて濾過して調製することでバックコート塗料を調整した。

【0153】＜単層塗布型の磁気テープの作製＞
サンプル1～サンプル38及びサンプル40～サンプル51

厚み $10\mu\text{m}$ であるポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETフィルムと称する。）上に、上述のようにして調製した各磁性塗料をダイコータを用いて塗布し、厚みが $3.0\mu\text{m}$ である磁性層を形成した。その後、カレンダー処理を施し、得られた磁気記録媒体原反を温度 60°C として24時間キュアした後、幅 $1/2$ インチとしてスリットすることで、単層塗布型の磁気テープを複数作製した。

【0154】サンプル39

磁性塗料を調整する際に、硬化剤としてポリイソシアネートを添加しないこと以外はサンプル1と同様にして単層塗布型の磁気テープを作製した。

【0155】＜重層塗布型の磁気テープの作製＞

サンプル52～サンプル83

厚み $10\mu\text{m}$ であるPETフィルム上に、ダイコータを用いて上述のようにして調製した非磁性塗料を塗布し、更に非磁性塗料が湿潤状態のうちに磁性塗料を塗布する湿潤重層塗布方式により、非磁性層上に磁性層を形成した。なお、非磁性層及び磁性層の塗布厚みは、後述する表10～表13に示す。

【0156】そして、ソレノイドコイルにより配向処理した後、非磁性支持体の磁性層が形成されている一主面とは反対側の他主面上にバックコート塗料を塗布し、厚み $0.7\mu\text{m}$ であるバックコート層を形成した。その後、温度 120°C として乾燥させ、カレンダー処理を施し、得られた磁気記録媒体原反を温度 60°C として24時間キュアした後、幅 $1/2$ インチとしてスリットすることで、重層塗布型の磁気テープを複数作製した。

【0157】以上のようにして作製した磁気テープに対して、下記に示す特性を評価するために、種々の測定を以下に示すようにしておこなった。また、各磁気テープにおける磁性層のガラス転移温度を測定した。

【0158】＜磁性層のガラス転移温度測定方法＞まず、磁性塗料を厚み $3\mu\text{m}$ として、厚さ10ミクロンのPETフィルム上に塗布した後、温度 60°C として乾燥を20時間行ってサンプルテープを作製した。そして、サンプルテープのガラス転移温度を、動的粘弾性測定器（商品名：RHEOVIBRON MODEL RHEU-2000、ORIENTEC社製）により、測定周波数 35Hz 、昇温速度 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ として測定した。更に、PETフィルム単体分のガラス転移温度の結果を差し引きすることで、単層塗布

500重量部

500重量部

型の磁気テープ及び重層塗布型の磁気テープが備える磁性層のガラス転移温度を求めた。

【0159】＜分散性＞磁性塗料液を厚み $14.0\mu\text{m}$ であるポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥した後、塗布面の光沢度（グロス）をデジタル変角光沢計（商品名：VG-1D、日本電色工業製デジタル変角光沢計VG-1D）を用いて、入射度 45° として測定した。そして、各々の磁気テープの光沢度を、以下の評価基準に従って表した。

○：180%以上

△：150%以上、180%未満

×：150%未満

＜静磁気特性＞各磁気テープに対して、室温専用超高度形振動試料型磁力計（商品名：VSM-P10-15auto、東英工業株式会社製）を用い、温度 20°C 、50%RHの条件下で角型比Rsを測定することによって評価した。

【0160】＜PH耐久性＞ベータカムVTR（商品名：BVW-75、ソニー社製）を用いて、温度 20°C 、50%RHの条件下で、120分長のバージン磁気テープ125巻に対して、記録／再生を連続して500時間行い、出力の変動を測定した。そして、各々のPH耐久性を、以下の評価基準に従って表した。

◎：出力変動がなく、ヘッド摺動面に粉落ちのないもの
○：出力変動はないが、ヘッド摺動面に粉落ちの見られるもの

△：2.0dB以内の出力変動があるもの

×：ヘッドクログ（目づまり）をおこし、出力が取れなくなるヘッドが発生したもの

＜電磁変換特性＞デジタルベータカムVTR（商品名：DVW-500、ソニー社製）を用いて、測定周波数を 32MHz として出力を測定し、サンプル43の再生出力を0dBとしたときの相対値を求めることによって評価した。

【0161】＜走行性＞ベータカムVTR（商品名：BVW-75、ソニー社製）を用いて、温度 20°C 、50%RHの条件下で、120分長の磁気テープに対して200回の連続走行を行った。そして、各々の走行性を、以下の評価基準に従って表した。

○：完走したもの

△：摩擦上昇により走行が不安定となったもの

×：摩擦上昇により張り付きが発生したもの

＜表面粗度の測定＞磁性層の表面粗度については、JIS-B0601に記載される測定方法に従い、以下の条件で測定した。尚、サンプル数を3として測定し、これらの平均値を表面粗度とした。

測定器 ET-30HK（小坂研究所製）

測定条件 接触端曲率半径 $2\mu\text{m}$ の触針法

測定範囲： $250\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$

高さ倍率：×50000

カットオフ：80

単層塗布型の磁気テープ（サンプル1～サンプル51）に関する以上の測定結果と、結合剤として用いたポリウレタン樹脂及び共重合体の組み合わせとを合わせて表5～表9に示す。

【0162】なお、カレンダー処理を行う際のカレンダー条件として、温度120℃で圧力400kg/cmとした場合を強、温度100℃で圧力200kg/cmとした場合を中、温度80℃で圧力100kg/cmとした場合を弱として表5～表9に示す。

【0163】また、サンプル47、48において、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体として使用したVAGH（ユニオンカーバイド社製）は、平均重合度が420であり、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体である。また、サンプル49、50において使用した共重合体VMCH（ユニオンカーバイド

社製）は、平均重合度が450であり、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体である。

【0164】さらにまた、サンプル51において使用したポリウレタンUR-8200（東洋紡社製）は、分子量 $M_n=40000$ 、 $M_w=80000$ であり、極性基として SO_3Na を有し、ウレタン基濃度が2.0mmol/gであるポリウレタン樹脂である。また、サンプル51において使用した共重合体MR-110（日本ゼオン社製）は、平均重合度が300であり、エポキシ基、水酸基及び硫酸塩基を有する塩化ビニル樹脂である。

【0165】また、サンプル41、42においては、共重合体としてニトロセルロース（NC-1/2H：旭化成社製）を使用した。なお、表9中においては※としている。

【0166】

【表5】

		サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6	サンプル7	サンプル8	サンプル9	サンプル10
磁性層	ポリウレタン添加量(重量部)	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU2 10	PU3 10
	共重合体添加量(重量部)	PVC1 10	PVC2 10	PVC3 10	PVC4 10	PVC5 10	PVC6 10	PVC7 10	PVC8 10	PVC3 10	PVC3 10
	T _g (℃)	100	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	表面粗度Ra(nm)	5.3	5.6	6.0	6.2	6.5	6.8	5.9	6.1	5.6	5.8
	カレンダー条件	中	中	中	中	中	中	中	中	強	強
特性	光沢度	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	静磁気特性Rs(%)	86.0	85.0	84.9	83.2	79.8	84.2	84.3	83.3	84.1	83.8
	PH耐久性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	出力(dB)	2.0	1.2	1.2	0.8	0.2	0.5	0.9	0.9	1.1	1.1
	走行性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0167】

【表6】

		サンプル11	サンプル12	サンプル13	サンプル14	サンプル15	サンプル16	サンプル17	サンプル18	サンプル19	サンプル20
磁性層	ポリウレタン添加量(重量部)	PU4 10	PU5 10	PU6 7	PU6 7	PU6 10	PU7 10	PU8 10	PU8 10	PU8 10	PU8 5
	共重合体添加量(重量部)	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10
	T _g (℃)	100	110	100	100	100	130	130	130	130	100
	表面粗度Ra(nm)	4.3	5.2	2.8	3.1	7.0	5.3	9.2	7.2	5.1	6.5
	カレンダー条件	中	中	強	中	弱	強	弱	中	強	弱
特性	光沢度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	静磁気特性Rs(%)	84.1	84.4	85.3	85.1	83.2	84.1	83.8	83.5	83.3	84.0
	PH耐久性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	出力(dB)	1.3	1.2	2.6	2.1	0.3	0.9	-0.6	-0.3	1.1	1.0
	走行性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○

【0168】

【表7】

		サンプル21	サンプル22	サンプル23	サンプル24	サンプル25	サンプル26	サンプル27	サンプル28	サンプル29	サンプル30
磁性層	ポリウレタン添加量(重量部)	PU9 10	PU10 10	PU1 10	PU2 10	PU3 10	PU4 10	PU11 10	PU12 10	PU13 10	PU8 5
	共重合体添加量(重量部)	PVC3 10	PVC3 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 15
	T _g (℃)	140	150	100	110	110	100	110	100	130	100
	表面粗度Ra(nm)	5.5	6.3	5.2	5.6	6.2	4.3	5.2	4.2	5.2	6.7
	カレンダー条件	強	強	中	中	中	中	中	中	強	弱
特性	光沢度	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	静磁気特性Rs(%)	82.3	80.1	86.2	85.6	84.6	85.3	84.9	85.6	85.5	84.9
	PH耐久性	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎
	出力(dB)	1.0	0	2.3	2.0	1.8	2.5	1.7	2.6	1.8	1.3
	走行性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0169】

【表8】

磁性層	サンプル31	サンプル32	サンプル33	サンプル34	サンプル35	サンプル36	サンプル37	サンプル38	サンプル39	サンプル40
ポリウレタン 添加量(重量部)	PU8 7	PU8 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU9 10	PU9 10	PU1 10
共重合体 添加量(重量部)	PVC200 13	PVC200 10	PVC90 8	PVC100 8	PVC400 8	PVC420 8	MR-110 8	PVC200 10	PVC200 10	- 0
T _g (°C)	110	130	115	115	115	115	115	140	145	120
表面粗度Ra(nm)	5.8	4.3	4.3	4.4	5.3	6.2	5.3	5.2	5.5	5.6
カレンダー条件	中	強	中	中	中	中	中	強	強	強
特性	光沢度	○	○	○	○	○	△	○	○	△
静磁気特性Rs(%)	84.4	85.0	86.9	86.1	84.2	82.5	83.6	83.2	84.6	78.5
PH耐久性	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	○	○
出力(dB)	1.8	2.3	3.0	2.6	1.6	0.9	1.2	1.4	1.6	-1.0
走行性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0170】

【表9】

磁性層	サンプル41	サンプル42	サンプル43	サンプル44	サンプル45	サンプル46	サンプル47	サンプル48	サンプル49	サンプル50	サンプル51
ポリウレタン 添加量(重量部)	PU11 8	PU11 15	PU14 10	PU15 10	PU16 10	PU17 10	PU14 10	PU15 10	PU16 10	PU17 10	UR-8200 10
共重合体 添加量(重量部)	※ 10	※ 5	PVC3 10	PVC3 10	PVC3 10	PVC4 10	VAGH 10	VAGH 10	VMCH 10	VMCH 10	MR-110 10
T _g (°C)	90	120	25	30	40	40	25	30	40	40	30
表面粗度Ra(nm)	6.2	4.9	4.2	5.3	3.5	6.8	5.1	6.4	5.3	5.8	5.5
カレンダー条件	強	強	弱	弱	中	弱	弱	弱	中	弱	弱
特性	光沢度	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
静磁気特性Rs(%)	78.6	82.1	82.0	81.5	82.0	82.3	82.0	83.0	81.3	82.1	81.6
PH耐久性	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
出力(dB)	-0.2	-0.5	0	0	0.3	-0.5	0	-0.2	-0.1	-0.5	-1.0
走行性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0171】表5～表9から明らかなように、磁性層が含有する結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が3mmol/g以上であるポリウレタンと、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有し、磁性層のガラス転移温度は100℃以上であるサンプル1～サンプル39は、PH耐久性が良好である。従って、磁性層の強度が格段に向上し、未使用である磁気テープのみを連続して記録／再生するという特殊な使用条件下での使用に耐える耐久性を備えることがわかった。また、サンプル1～サンプル39は、出力が向上している。従って、電磁変換特性が向上していることがわかった。

【0172】これに対して、結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が3mmol/g以上であるPU1のみを含有するサンプル40の磁気テープは、磁性層の分散性が低下し、電磁変換特性が劣化することがわかった。

【0173】また、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が3mmol/g以上であるPU11と、ビニル基を有さない共重合体であるニトロセルロース(NC-1/2H)とを組み合わせた結合剤を含有するサンプル41、42の磁気テープは、所望の耐久性を有していないことがわかった。

【0174】さらに、ウレタン基濃度が3mmol/g未満であるPU14～PU17又はUR-8200を用い、磁性層のガラス転移温度が100℃未満であるサンプル43～サンプル51は、所望の耐久性を有していないことがわかった。

【0175】ここで、サンプル1とサンプル2とを比較すると、結合剤として重合度が100であるPVC2を含有するサンプル2は、重合度が90であるPVC1を含有するサンプル1よりも耐久性に優れるがわかった。一方、サンプル4とサンプル5とを比較すると、結合剤として重合度が400であるPVC4を含有するサンプル4は、重合度が440であるPVC5を含有するサンプル5よりも磁性層の光沢度が高く、磁性層の分散性がより高いことがわかった。

【0176】また、サンプル33とサンプル34とを比較すると、結合剤として重合度が100であるPVC100を含有するサンプル34は、重合度が90であるPVC90を含有するサンプル33よりも耐久性に優れることがわかった。一方、サンプル35とサンプル36とを比較すると、結合剤として重合度が400であるPVC400を含有するサンプル35は、重合度が420であるPVC420を含有するサンプル36よりも磁性層の光沢度が高く、磁性層の分散性がより高いことがわかった。

【0177】従って、磁気テープは、結合剤として重合度が100以上、400以下の範囲である塩化ビニル系共重合体を含有することにより、特殊な使用条件下においても使用可能である耐久性を確実に備えるとともに、磁性層の分散性がより向上し、高密度記録に最適な電磁変換特性を確実に備えることがわかった。

【0178】また、サンプル13とサンプル14とを比較すると、カレンダー処理によって磁性層表面を鏡面化し、その表面粗度Raが3.1nmであるサンプル14

は、表面粗度Raが2.8nmであるサンプル13より走行性が安定していることがわかった。一方、サンプル15とサンプル18と比較すると、磁性層の表面粗度Raが7.0nmであるサンプル15は、その表面粗度Raが7.2nmであるサンプル18よりも電磁変換特性が良好であることがわかった。

【0179】従って、磁気テープは、磁性層の表面粗度Raが3nm以上、7nm以下の範囲であることにより、走行性が安定し、良好な電磁変換特性を備えることがわかった。

【0180】また、サンプル38とサンプル39とを比較すると、硬化剤としてポリイソシアネートを含有する磁性層を備えるサンプル38は、ポリイソシアネートを含有しない磁性層を備えるサンプル39よりもPH耐久性がより高いことがわかった。従って、この磁気テープは、硬化剤としてポリイソシアネートを含有することにより、磁性層と非磁性支持体との接着性が向上し、磁性層の耐溶剤性が向上するので、特殊な使用条件下においても使用可能な耐久性を確実に備えることがわかった。

【0181】更に、結合剤として、極性基として三級アミンを有するポリウレタン樹脂（PU1やPU2、PU8、PU12等）と、エポキシ基を含有する塩化ビニル系共重合体（PVC200やPVC400、MR-110等）とを組み合わせる磁気テープ、例えばサ

ンプル23やサンプル24、サンプル28、サンプル30、サンプル31、サンプル32、サンプル35、サンプル37、サンプル38等は、ヘッド摺動面に粉落ちがなく、PH耐久性に非常に優れていることがわかった。

【0182】従って、磁気テープは、極性基として三級アミンを有するポリウレタン樹脂と、極性基としてエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体とを組み合わせる結合剤を含有することにより、磁性層の強度が非常に高くなり、耐久性が格段に向上することがわかった。

【0183】つぎに、重層塗布型の磁気テープ（サンプル52～サンプル83）に関する以上の測定結果と、結合剤として用いたポリウレタン樹脂及び共重合体の組み合わせとを合わせて表10～表13に示す。なお、電磁変換特性は、サンプル77の再生出力を0dBとしたときの相対値を求めることによって評価した。また、サンプル77、78において使用した共重合体VAGH（ユニオンカーバイド社製）は、平均重合度が420であり、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体である。また、サンプル79、80において使用した共重合体VMCH（ユニオンカーバイド社製）は、平均重合度が450であり、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体である。

【0184】

【表10】

磁性層	サンプル52	サンプル53	サンプル54	サンプル55	サンプル56	サンプル57	サンプル58	サンプル59
ポリウレタン添加量(重量部)	PU1 10	PU2 10	PU3 10	PU4 10	PU11 10	PU12 10	PU13 10	PU8 5
共重合体添加量(重量部)	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 15
塗布厚み(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T _g (°C)	100	110	440	100	110	100	130	100
非磁性層	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A
塗布厚み(μm)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
特性	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○
静磁気特性R _s (%)	86.2	85.6	84.6	85.3	84.9	85.6	85.5	84.9
PH耐久性	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎
出力(dB)	3.0	2.9	2.6	3.1	3.2	3.3	2.9	3.1
走行性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0185】

【表11】

磁性層	サンプル60	サンプル61	サンプル62	サンプル63	サンプル64	サンプル65	サンプル66	サンプル67
ポリウレタン添加量(重量部)	PU8 7	PU8 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU1 10	PU9 10
共重合体添加量(重量部)	PVC200 13	PVC200 10	PVC90 8	PVC100 8	PVC400 8	PVC420 8	MR-110 8	PVC200 10
塗布厚み(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T _g (°C)	110	130	115	115	115	115	115	140
非磁性層	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A	塗料 A
塗布厚み(μm)	2.5	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
特性	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 ○	光沢度 △	光沢度 ○	光沢度 ○
静磁気特性R _s (%)	84.4	85.0	86.9	86.1	84.2	82.5	83.6	83.2
PH耐久性	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	◎
出力(dB)	3.0	2.9	3.3	4.0	3.5	2.3	2.8	3.0
走行性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0186】

【表12】

		サンプル68	サンプル69	サンプル70	サンプル71	サンプル72	サンプル73	サンプル74	サンプル75	サンプル76
磁性層	ポリウレタン 添加量(重量部)	PU9 10	PU9 10	PU9 10	PU9 10	PU18 8	PU19 8	PU10 8	PU20 8	PU21 8
	共重合体 添加量(重量部)	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10	PVC200 10
	塗布厚み(μm)	0.2	0.5	0.6	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	140	140	140	140	90	100	155	160	175
	塗料	B	B	B	B	A	A	A	A	A
非磁性層	塗布厚み(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	光沢度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	静磁気特性 $R_s(\%)$	83.6	83.2	83.0	82.1	84.6	84.1	83.6	81.0	80.0
	PH耐久性	○	○	○	○	×	○	◎	◎	◎
	出力(dB)	3.5	3.3	2.9	2.5	2.5	2.5	2.3	1.8	1.2
特性	走行性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0187】

【表13】

		サンプル77	サンプル78	サンプル79	サンプル80	サンプル81	サンプル82	サンプル83
磁性層	ポリウレタン 添加量(重量部)	PU14 10	PU15 10	PU16 10	PU17 10	UR-8200 10	PU14 10	PU1 10
	共重合体 添加量(重量部)	VAGH 10	VAGH 10	VMCH 10	VMCH 10	MR-110 10	MR-110 10	- 0
	塗布厚み(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	25	30	40	40	30	30	120
	塗料	A	A	A	A	A	A	A
非磁性層	塗布厚み(μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	光沢度	○	○	○	○	○	○	△
	静磁気特性 $R_s(\%)$	82.0	83.0	81.3	82.1	81.6	81.3	78.5
	PH耐久性	×	×	×	×	×	×	○
	出力(dB)	0	-0.2	-0.1	-0.5	-1.0	0.5	-1.0
特性	走行性	○	○	○	○	○	○	○

【0188】表10～表13から明らかなように、サンプル52～サンプル71及びサンプル73～サンプル76は、磁性層と非磁性支持体との間に非磁性層を備える磁気テープであるが、磁性層が含有する結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が 3mmol/g 以上であるポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有し、磁性層のガラス転移温度は 100°C 以上であるので、磁性層の強度が格段に向上し、未使用である磁気テープのみを連続して記録/再生するという特殊な使用条件下での使用に耐える耐久性を備えると共に、電磁変換特性に優れることがわかった。

【0189】これに対して、ウレタン基濃度が 3mmol/g 未満であるPU14～PU17又はUR-8200を用い、磁性層のガラス転移温度が 100°C 未満であるサンプル77～サンプル82は、所望の耐久性を有していないことがわかった。また、結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が 3mmol/g 以上であるポリウレタン樹脂のみを含有するサンプル83の磁気テープは、磁性塗料の粘度が増大するため磁性層の分散性が低下し、電磁変換特性が劣化することがわかった。

【0190】また、ガラス転移温度が 100°C 未満であるPU18を含有する磁性層を備えるサンプル72は、磁性層のガラス転移温度が 100°C 未満となり、所望の耐久性を有していないことがわかった。従って、磁性層に結合剤として含有されるポリウレタン樹脂のガラス転移温度は 100°C 以上であることが好ましいことがわかった。

【0191】ここで、サンプル62とサンプル63とを比較すると、結合剤として重合度が100であるPVC100を含有するサンプル63は、重合度が90であるPVC90を含有するサンプル62よりも耐久性が向上することがわかった。一方、サンプル64とサンプル65とを比較すると、結合剤として重合度が400であるPVC400を含有するサンプル64は、重合度が420であるPVC420を含有するサンプル65よりも磁性層の光沢度が高く、磁性層の分散性がより高いことがわかった。

【0192】従って、重層塗布型の磁気テープにおいても、磁性層が結合剤として重合度が100以上、400以下の範囲である塩化ビニル系共重合体を含有することにより、特殊な使用条件下においても使用可能である耐久性を確実に備えるとともに、分散性に優れ、高密度記録に最適な電磁変換特性を確実に備えることがわかった。

【0193】さらに、サンプル68～サンプル71より、磁性層の塗布厚みを薄くするほど電磁変換特性が向上することがわかった。従って、磁性層の塗布厚みは $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいことがわかった。

【0194】

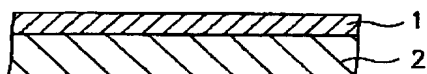
【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る磁気記録媒体は、結合剤として、グリコール及び芳香族系ジイソシアネートが重合し、且つウレタン基濃度が 3mmol/g 以上であるポリウレタン樹脂と、ビニル基を有する化合物が重合してなる共重合体とを含有する磁性層を備え、磁性層のガラス転移温度は 100°C 以上であるので、磁性層の分散性が高く、特殊な使用

条件下においても使用可能である耐久性を備え、高密度記録及びデジタル記録に最適な電磁変換特性を備える。

【図面の簡単な説明】

【図1】 単層塗布型の磁気記録媒体の一構成を示す断面図である。

【図1】

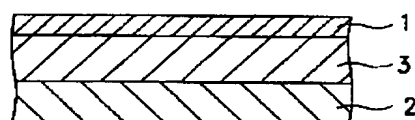


【図2】 重層塗布型の磁気記録媒体の一構成を示す断面図である。

【符号の説明】

1 磁性層、2 非磁性支持体、3 非磁性層

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C O 9 D 175/04

C O 9 D 175/04

(72) 発明者 川村 智

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 渡辺 礼子

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 城戸 浩司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

F ターム (参考) 4J038 CD042 CE022 CF022 DG051

DG281 GA06 GA07 GA09

GA13 GA16 HA066 HA166

HA226 JB18 KA03 KA07

KA12 KA20 MA07 MA10 NA14

NA22 PA19 PB11 PC08

5D006 BA11 BA15 BA16 BA19 FA02

FA09

(72) 発明者 加川 純司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

